

pH6.0 酸性条件下产甲烷 EGSB 反应器的运行研究

凌雪峰, 左剑恶, 顾夏声

(清华大学环境科学与工程系厌氧生物实验室, 北京 100084, Email: jiane.zuo@tsinghua.edu.cn)

摘要:采用中性颗粒污泥接种, 运行一个 3.1L 的 EGSB 反应器共 345d, 通过逐步降低 pH 值, 获得了耐酸的产甲烷颗粒污泥并实现厌氧反应器在低 pH、低碱度条件下的稳定运行. 在 pH 6.0, 进水 COD 3 000mg/L, COD 容积负荷 5kg/(m³·d) 时, 反应器的 COD 平均去除率为 95.0%, 出水总碱度(以 CaCO₃ 计)仅为 328.5mg/L, 每 g 去除 COD 的沼气产量为 372.2mL, 沼气中甲烷含量约为 57.6%; 在进水 COD 4 000mg/L, COD 容积负荷 7.5kg/(m³·d) 时, COD 平均去除率为 90.9%, 出水总碱度仅为 404.8mg/L, 每 g 去除 COD 的沼气产量为 446.3mL, 甲烷含量约为 55.9%. EGSB 反应器在 pH6.0~6.1 的范围内共运行 112d, 表明在低 pH、低碱度下实现稳定的产甲烷过程是可行的.

关键词:酸性条件; 低 pH 值; 产甲烷过程; EGSB 反应器; 颗粒污泥

中图分类号:X703.3 **文献标识码:**A **文章编号:**0250-3301(2004)01-0057-05

Study on the Operation of a Methanogenic EGSB Reactor under Acid Condition at pH 6.0

LING Xue-feng, ZUO Jian-e, GU Xia-sheng

(Department of Environmental Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China Email: jiane.zuo@tsinghua.edu.cn)

Abstract: In this paper the methanogenic process under acid condition at pH 6.0 was studied. Inoculated with neutral granular sludge, a 3.1L EGSB reactor was operated for 345 days, the pH value in the reactor was gradually lowered down, and the acid-tolerant methanogenic granular sludge was achieved, and the anaerobic EGSB reactor was operated stably under lower pH and lower alkalinity. At pH 6.0, influent COD 3 000mg/L, COD OLR 5kg/(m³·d), the average COD removal efficiency of the EGSB reactor was 95.0%, while the effluent alkalinity (CaCO₃) was only 328.5mg/L, the biogas production per gram removal COD was 372.2mL with 57.6% methane content; At pH 6.0, influent COD 4 000mg/L, COD OLR 7.5kg/(m³·d), the average COD removal efficiency was 90.9%, and the effluent alkalinity (CaCO₃) was 404.8mg/L, the biogas production per gram removal COD was 446.3mL with 55.9% methane content. The EGSB reactor was operated at pH 6.0~6.1 for 112 days, which showed the stable methanogenic process was feasible at low pH and low alkalinity.

Key words: acidic condition; low pH; methanogenic process; EGSB reactor; granular sludge

pH 值是影响厌氧生物处理过程的重要因素. 一般认为, 产甲烷菌对生长环境的 pH 值极为敏感, 其最适 pH 约为 7.0~7.2^[1]. 在利用厌氧生物处理工艺处理有机废水时, 需要投加碱性物质以维持反应器内较高的碱度和中性的 pH 值, 增加了运行费用, 给运行管理带来不便. 也有研究表明, 在许多自然环境中存在着多种最适生长环境为酸性条件的产甲烷菌^[2]. 因此, 如果能在厌氧反应器中培养出耐酸产甲烷颗粒污泥, 在处理酸性或低碱度有机废水时, 将厌氧反应器直接控制在酸性条件(如 pH6.0)下运行, 可以节省碱度投加费用^[3~5]; 如果在普通厌氧反应器中设法提高其污泥中耐酸产甲烷菌的比例, 则可以提高其抵抗酸化的能力, 提高运行稳定性^[6,7], 也可以进一步扩大厌氧生物处理技术的应用领域.

Matsumoto^[5]用小试厌氧流化床处理淀粉废

水, 结果显示系统运行的最佳 pH 是 6.2, 而 pH5.8 时产甲烷过程会受到轻微抑制, 但是该系统在 pH6.2 下的运行时间只有 15d, 还不能证明其长期运行的稳定性; Brummeler^[4]在 pH 为 6.0 时以乙酸、丙酸混合物为进水成功启动运行 UASB 反应器, 但是对 COD 的去除率不高, 在 8kg/(m³·d) 的 COD 负荷下, 出水 COD 高于 1000mg/L. 本文运行一个 3.1L 的 EGSB 反应器, 主要研究酸性条件下(pH6.0)厌氧产甲烷过程处理高浓度有机废水的效果及其长期运行的稳定性.

1 材料与方法

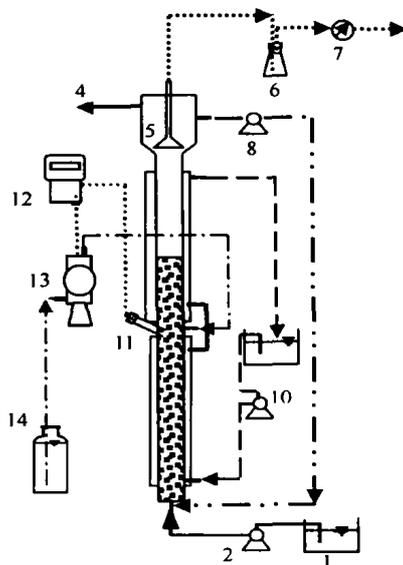
1.1 试验装置及流程

收稿日期: 2002-12-31; 修订日期: 2003-03-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50008009); 高校博士点基金资助项目(9700032)

作者简介: 凌雪峰(1977~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为废水的厌氧生物处理技术.

试验装置及工艺流程如图 1 所示,其中 EGSB 反应器的总体积为 3.1L,反应区体积为 1.92L,沉淀区体积为 1.18L.接种污泥取自某处理啤酒废水的 UASB 反应器,其 VSS/SS 为 0.57,接种污泥量为 11.9g/L.试验用水为自配水,即在自来水中按 COD:N:P=100:5:1(133d 以前)或 300:5:1(133d 以后)加入葡萄糖、尿素(169d 以前)或 NH_4Cl (169d 以后)、 KH_2PO_4 ;此外还加入少量的酵母浸膏和微量元素($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 3.57mg/L; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.44mg/L; $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.89mg/L; $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.50mg/L; $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.81mg/L; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 5.13mg/L.反应器内的 pH 值控制是通过在进水中加入适量的 Na_2CO_3 (169d 以前)或通过 pH 自动控制系统泵入 1mol/L 的 NaOH 溶液(169d 以后)来实现.



1. 进水箱 2. 进水计量泵 3. EGSB 反应器 4. 出水 5. 三相分离器 6. 水封 7. 湿式气体流量计 8. 回流计量泵 9. 水浴锅 10. 热水循环泵 11. pH 探头 12. pH 在线控制器 13. 碱液计量泵 14. 1mol/L NaOH 溶液贮瓶

图 1 试验装置与工艺流程示意图

Fig. 1 Experimental apparatus and process scheme chart

1.2 分析项目及测试方法

COD: TL-1 A 型污水 COD 速测仪; pH: Orion 828 酸度计; pH 控制: Milton Roy pH 在线控制器系统; 温度: 水银温度计; 总碱度: 盐酸滴定法, 滴定终点 pH 值为 3.8; 气体产量: 长春仪表总厂的 LML-2 型湿式气体流量计; 沼气中甲烷含量: 气相色谱法, 色谱仪为惠普上海分析仪器有限公司的 1490GC-TCD, 柱型为 $2.5\text{m} \times 2\text{mm}$ 不锈钢柱, OV-101 担体, 柱温 70°C , 检测器温度 100°C , 进样器温

度 100°C ; 挥发性有机酸(VFA): 气相色谱法, 仪器为惠普上海分析仪器有限公司的 1490GC-FID, 柱型为 $2.5\text{m} \times 2\text{mm}$ 不锈钢柱, GDX-103 担体(表面涂 3% 磷酸), 柱温 180°C , 检测器温度 210°C , 进样器温度 200°C ; SS 和 VSS: 重量法.

2 试验过程与结果

2.1 酸性条件下(pH7.2~6.4)EGSB 反应器的启动(第 1~59 天)

在 EGSB 反应器中接种污泥后,即开始在进水 COD 为 2000mg/L , 负荷为 $1.5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的条件下启动.在前 7d 内,进水中不投加 Na_2CO_3 ,结果反应器内的 pH 值由第 1 天的 7.1 快速下降,5d 后降低到仅为 5.9,同时出水水质恶化,COD 去除率下降到仅为 53%,如图 2 所示.这说明在酸性条件下难以直接启动 EGSB 反应器.因此,从第 8 天开始,在进水中投加适量 Na_2CO_3 .在此条件下,将反应器的水力停留时间控制在 1d,通过逐步提高反应器的容积负荷来控制反应器内部 pH 值的下降.到第 55 天时,pH 值降至 6.4,COD 容积负荷在 $5.5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,COD 的去除率稳定在 95% 以上(图 2 和图 3).至此认为已成功实现了 EGSB 反应器在酸性条件下的启动.

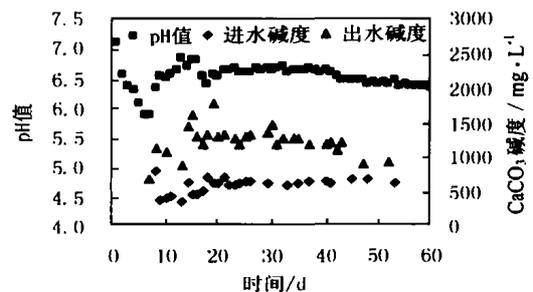


图 2 启动期间反应器内 pH 值和进出水总碱度

Fig. 2 pH values and alkalinities in the reactor during startup period

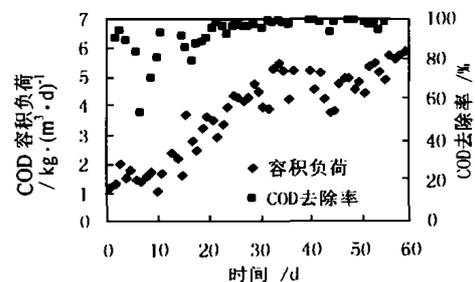


图 3 启动期间反应器容积负荷和 COD 去除率

Fig. 3 OLR and COD removal efficiency of the reactor during startup period

2.2 酸性条件(pH6.6~6.2)下 EGSB 反应器的运行(第 83~169 天)

完成启动运行后,由于恰逢寒假,反应器停止运行了 25d,从第 83 天开始,EGSB 反应器开始恢复运行.从第 97~122 天,将反应器内的 pH 值继续降低至 6.4,维持反应器的平均进水碱度为 550mg/L(以 CaCO_3 计)、COD 负荷为 $5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,反应器对 COD 的去除率保持在 98% 以上(图 4,5).第 125~148 天,进水中不投加 Na_2CO_3 进一步降低反应器的 pH 值到 6.2 左右.在容积负荷逐步提高到 $7\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的过程中,反应器的进水总碱度一直维持在很低的水平,仅为 250mg/L 左右,但是反应器对 COD 的去除率仍能稳定在 96% 以上,出水碱度维持在 500~600mg/L 之间.

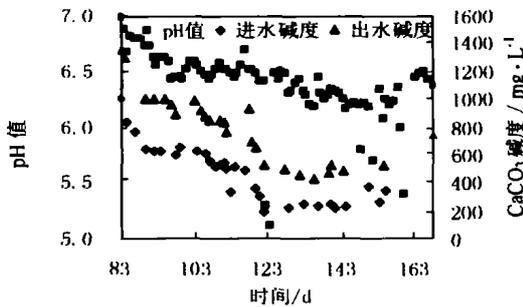


图 4 第 83~169 天反应器内 pH 值和进出水碱度
Fig. 4 pH values and alkalinities of the reactor during the 83rd~169th days

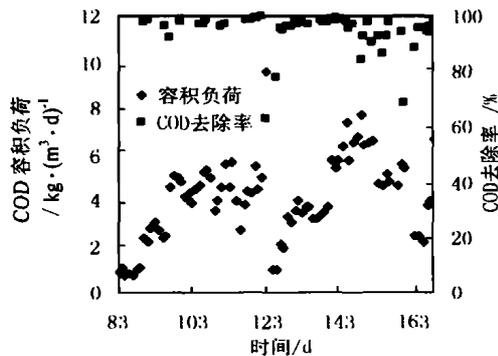


图 5 第 83~169 天反应器容积负荷和 COD 去除率
Fig. 5 OLR and COD removal efficiencies of the reactor during the 83rd~169th days

2.3 酸性条件(pH6.4~6.0)下 EGSB 反应器的运行(第 170~345 天)

从第 170 天开始启用 pH 值在线自控系统以精确控制反应器内 pH 值,采用逐级降低 pH 值的运行方法,从 pH 6.40 开始,每次降幅为 0.1 单位,直至反应器能够在 pH6.0 的条件下稳定运行(图 6,7).在 pH 值 6.4~6.1 的运行阶段,反应器的 COD 容

积负荷基本维持在 $5.0\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 左右,COD 去除率稳定在 95% 以上.值得一提的是,有时为了将反应器的 pH 值控制在设定值,还需要在进水中加入一定量的盐酸.从第 298 天开始,pH 最终下降并一直维持在 6.0,反应器运行仍保持稳定:在前 23 天内,负荷为 $5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 时,COD 去除率仍达到 95%,产气量为 $5.48\text{L}/\text{d}$, CH_4 含量 57.6%;最后的 25d 内,即第 321~345 天,负荷提升到 $7.5\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$,COD 去除率平均为 91.4%,产气量为 $9.43\text{L}/\text{d}$, CH_4 含量 55.9%.

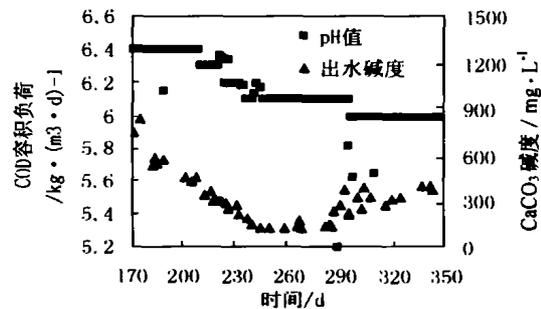


图 6 第 170~345 天反应器内 pH 值和出水碱度
Fig. 6 pH values and alkalinities of the reactor during the 170th~345th days

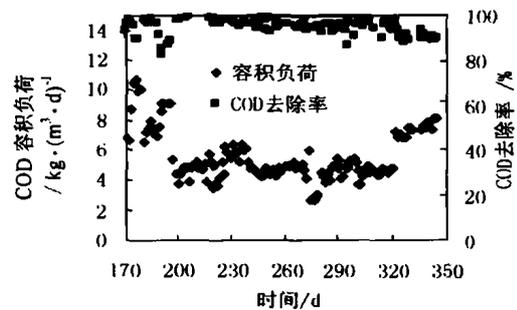


图 7 第 170~345 天反应器容积负荷和 COD 去除率
Fig. 7 OLR and COD removal efficiencies of the reactor during the 170th~345th days

从图 8 可知,反应器的产气组成与 pH 值有关,简单来说,当 pH 值越低,其产气中的 CO_2 会略有增加,而相应的 CH_4 含量则有所下降,如 CH_4 含量从 pH 值 6.4 时的 61.8% 下降到 pH 值 6.0 时的 55.9%;另外,产气中 H_2 含量一直维持在较低水平,基本上仅为 0.5%.图 8 的数据说明,EGSB 反应器中的 pH 值虽然仅为 6.0,但其产气中 CH_4 含量仍在 55% 以上,与常规中性条件下运行的厌氧反应器的产气中的 CH_4 含量相近,这表明酸性条件下运行的 EGSB 反应器内进行的仍是典型的以 CH_4 和 CO_2 为产物的厌氧消化过程.

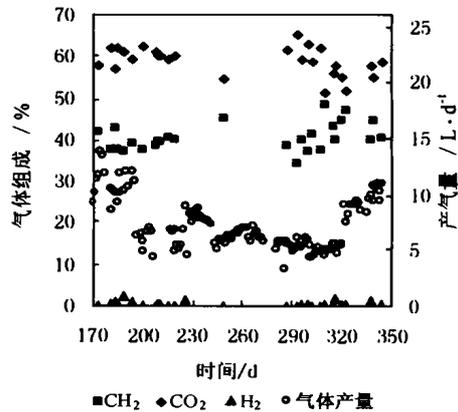


图8 第170~345天反应器的产气量及气相组成

Fig.8 Gas production and gas compositions of the reactor during the 170th~345th days

表1 COD容积负荷为 $5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时不同pH值下EGSB反应器的运行参数平均值

Table 1 The performance data of the EGSB reactor at different pH values when OLR $5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$

pH值 控制点	进水 COD $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	出水 COD $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD 去除率 /%	出水 VFA(以 COD 计) $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$				总碱度(以 CaCO_3 计) $/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$
				乙酸	丙酸	丁酸	戊酸	
6.4	3000	35.3	98.8	26.09	0.44	3.54	0	449.8
6.3	3000	51.0	98.3					319.6
6.2	3600	84.0	97.7					248.9
6.1	3000	142.6	95.2	44.53	43.22	12.66	27.11	186.6
6.0	3000	150.6	95.0	77.07	43.23	15.60	9.99	328.5

产甲烷菌真正的抑制剂.游离VFA较易穿过产甲烷菌的细胞膜并在其细胞质内发生离解,干扰对于产甲烷过程很重要的质子动力(proton force)的形成,破坏其动态平衡(homeostasis)^[9],从而导致产甲烷过程的中止.因此如果在酸性条件下仍能保持游离VFA的浓度控制在较低水平,则产甲烷过程仍能继续进行.如Florencio^[10]在UASB反应器中,以甲醇为基质培养出高活性的嗜酸产甲烷菌,在pH4.2, COD容积负荷达到 $24\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$, COD去除率为54%.甲醇的甲烷化过程中仅有少量VFA产生,因此,反应器中游离VFA浓度很低,所以该UASB反应器在pH低至4.2时,仍具有很高的产甲烷菌的活性.

在本试验中也发现,当EGSB反应器在pH6.0, 负荷为 $5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,其COD去除率为95.2%, 颗粒污泥的比产甲烷活性高达 $309.5\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{d})$.该反应器能在pH6.0下稳定运行的原因也是因为较低的游离VFA浓度[仅为 $9.1\text{mg}/\text{L}$ (以COD计)].因此在低pH下,将VFA浓度控制在较低水平,仍可获得高活性的产甲烷颗粒污泥,厌氧反应器仍能稳定高效运行.

但也有人是在酸性、高VFA浓度的双重条件下,

表1还总结了此阶段EGSB反应器在COD负荷为 $5\text{kg}/(\text{m}^3\cdot\text{d})$ 时,各pH值控制点下运行的平均参数值.可知,在相同负荷下,随着反应器内pH值的下降,COD去除率也相应下降,出水总碱度也基本上呈逐渐下降的趋势,最低仅为 $186.6\text{mg}/\text{L}$,而出水VFA则呈逐步上升的趋势.

3 结果讨论

3.1 酸性条件对产甲烷菌活性的影响

传统理论认为,在酸性条件下,产甲烷菌的活性会由于低的pH值受到明显抑制.最近有研究^[8]表明,低pH本身并不对产甲烷菌产生直接的抑制作用,但低pH会导致较高的游离VFA,游离VFA是

发现仍存在着耐酸的产甲烷菌,如Savant^[6]等人从处理酒精蒸馏废物的酸相反应中器(pH为5.7, VFA浓度 $9000\text{mg}/\text{L}$)中分离到一株耐酸的氢营养型产甲烷菌,并将其命名为*Methanobrevibacter acidurans* sp.; Jain^[3]的间歇实验也表明产甲烷菌具有很强的适应酸性环境的潜力.

3.2 酸性条件下运行厌氧反应器对碱度的需求

在传统厌氧反应器中,为维持中性pH,必须维持较高的碱度^[11].但在本试验中,反应器出水碱度随其内部pH的下降而相应下降,最低时仅为 $186.6\text{mg}/\text{L}$,甚至在第245~298天期间,为了将pH控制在6.1,还需要在进水中加入适量盐酸.这表明在酸性条件下运行厌氧反应器对碱度的需求极低,与传统理论认为一般需要 $1000\sim 5000\text{mg}/\text{L}$ 的碱度^[11]有很大差别.在厌氧体系中,碱度的作用主要是提供体系保持中性pH所需要的缓冲能力.当在厌氧反应器中培养出耐酸产甲烷颗粒污泥后,不再需要在中性pH下运行,也就无需投加过多的外源碱度.因此,在酸性条件下稳定高效运行厌氧反应器,可节省外加碱度,简化运行管理.

3.3 酸性条件下厌氧消化过程的污泥产率

有研究^[9]认为,微生物在生境的 pH 低于其适宜 pH 时,需要更多能量用于维持自身的稳恒状态,即用来从细胞体内向外泵出质子以维持其细胞质的 pH 处于中性范围,此时微生物的合成代谢速率将会下降;当微生物缺乏足够能量向体外泵出质子时,微生物细胞质将发生酸化,导致其活性受到不可逆的抑制^[10].因此酸性条件下运行的厌氧反应器中,对基质的降解速率可能变化不明显,但厌氧细菌的产率却可能显著下降^[9,10].蒙爱红^[12]利用间歇实验考察了 3 种接种污泥在 pH 值 5.5、6.0、6.5、7.0 条件下的污泥增长情况,结果发现 3 种接种污泥都在 pH 值 5.5 时增长率最小. Brummeler^[4]运行的 UASB 反应器也出现了污泥量大幅下降现象,总污泥量从启动时的 10g/L 下降到 140 d 的 3.5g/L. 本试验中也观察到类似现象:反应器在较高 pH(6.5~6.8)下启动运行 55d, VSS 总量从接种时的 37g 增加到 47.3g;而随后在较低 pH(6.4~6.0)下运行 238d 后, VSS 总量下降到仅为 10.2g. 但在试验中还发现反应器在低 pH 下运行时,其出水中流失的污泥量也较多. 对此,还需要进一步深入研究.

4 结论

(1)通过逐级降低反应器内 pH 的运行,在小试 EGSB 反应器内对接种的中性颗粒污泥进行驯化培养,获得了耐酸的厌氧产甲烷颗粒污泥.

(2)EGSB 反应器在 pH 值 6.0~6.1 的酸性条件下共连续稳定运行 112d,其中, pH 为 6.0,进水 COD 为 3 000mg/L, COD 容积负荷为 5kg/(m³·d)时, COD 平均去除率为 95.0%, 沼气中甲烷含量为 57.6%;在 pH 值为 6.0,进水 COD 为 4 000mg/L,容积负荷为 7.5 kg/(m³·d)时, COD 平均去除率为 90.9%, 甲烷含量为 55.9%.

(3)酸性条件下运行厌氧反应器可以将反应器内的碱度维持在很低水平,在 pH6.0, COD 容积负荷为 5 kg/(m³·d)时,出水总碱度仅为 328.5

mg/L; COD 容积负荷为 7.5 kg/(m³·d)时,碱度仅为 404.8 mg/L.

参考文献:

- [1] Duarte A C, Anderson G K. Inhibition modeling in anaerobic digestion[J]. Wat. Sci. Technol., 1982, 14: 749~763.
- [2] Williams R T. Methane Production in Minnesota Peatlands[J]. Appl. Env. Micro., 1984,(6): 1266~1271.
- [3] Jain S R, Mattiasson B. Acclimatization of *methanogenic consortia* for low pH biomethanation process [J]. Biotechnology Letter, 1998, 20 (8): 771~775.
- [4] Brummeler E T, Hulshoff P L W, Doling J, et al. Methanogenesis in an Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor at pH 6 on an Acetate-Propionate Mixture [J]. Appl. Env. Micro., 1985,(6): 1472~1477.
- [5] Matsumoto A, Sakamoto M, Noike T. A new operation of carbohydrate-containing wastewater treatment in an anaerobic fluidized bed system[J]. Wat. Sci. Tech., 1992, 26 (9~11): 2453~2456.
- [6] Savant D V, Shouche Y S, Prakash S. *Methanobrevibacter acididurans* sp. nov., a novel methanogen from a sour anaerobic digester[J]. International Journal of systematic and evolutionary microbiology, 2002, 52 : 1081~1087.
- [7] Lens P N L, Korthout D, Van Lier J B. Effect of the liquid up-flow velocity on thermophilic sulphate reduction in acidifying granular sludge reactors[J]. Environmental Technology, 2001, 22 : 183~193.
- [8] Van Lier J B, Tilche A, Ahring B K, et al. New perspectives in anaerobic digestion[J]. Wat. Sci. Tech., 2001, 43 (1): 1~18.
- [9] IWA Task Group For Mathematical Modelling of Anaerobic Digestion Processes. Anaerobic Digestion Model No. 1 (ADM1), IAW Scientific and Technical Report No. 13 [R]. London: IWA, 2002.
- [10] Florencio L, Nozhevnikova A, Van Langerak, et al. Acidophilic degradation of methanol by a methanogenic enrichment culture[J]. FERMS Microbiology Letters, 1993, 109 : 1~6.
- [11] 许保玖,龙腾锐. 当代给水与废水处理原理[M]. 北京:高等教育出版社,2000. 527.
- [12] 蒙爱红. 厌氧生物处理工艺在较低 pH 值条件下运行的可行性研究[D]. 北京:清华大学,2000.